

# 基于[EMIM][Ac]离子液体萃取剂的正丙醇与乙酸甲酯酯交换反应精馏设计

冯加双 彭 璇\*

(北京化工大学 信息科学与技术学院, 北京 100029)

**摘 要:** 基于年度总成本最小化的分析方法, 计算优化了正丙醇与乙酸甲酯酯交换反应生成乙酸正丙酯的反应精馏过程。提出一种离子液体(1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐)作为萃取剂用于乙酸甲酯与甲醇产物分离的新工艺, 以代替无萃取剂的常规精馏塔。考察了反应精馏塔的提馏段、精馏段, 反应段的塔板数、回流比以及萃取塔进料位置和萃取剂量对新工艺能耗和费用的影响。与传统工艺比较结果表明, 新工艺节省再沸器的能耗和操作费用约 30%。

**关键词:** 离子液体; 乙酸正丙酯; 萃取精馏; 节能

**中图分类号:** TQ013 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2017.06.002

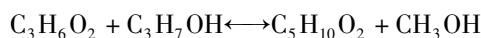
## 引 言

乙酸正丙酯是一种用途广泛、具有特殊水果香味的有机溶剂。传统的乙酸正丙酯生产方法有两种:一种是由乙酸和正丙醇为原料,在浓硫酸催化剂作用下直接加热进行酯化反应后回流制得;另一种是以固体酸为催化剂,由乙酸与正丙醇进行酯化反应得到乙酸正丙酯。但是这两种生产方法都存在不足。对于第一种方法,反应酯化率仅为 93.4%,产品纯度远达不到 99.5% 以上的要求<sup>[1]</sup>;浓硫酸也会导致一系列副反应产生,使得产品纯度不高,同时带来环境污染。第二种生产方法同样面临反应酯化率较低和产品纯度达不到要求的问题<sup>[2]</sup>。近年来,作为传统催化剂和萃取剂的绿色替代品,离子液体由于具有蒸汽压小、温度范围宽、环境友好的优点,引起了广大学者的关注<sup>[3-6]</sup>。彭艳枚等<sup>[7]</sup>将离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑双三氟甲磺酰亚胺盐([BMIM][Tf<sub>2</sub>N])作为萃取剂用于乙酸甲酯和甲醇共沸物的分离,发现[BMIM][Tf<sub>2</sub>N]能显著提高甲醇对乙酸甲酯的挥发度。Cai 等<sup>[8]</sup>以离子液体 1-磺酸丁基-3-甲基咪唑硫酸氢盐([HSO<sub>3</sub>-bHim]HSO<sub>4</sub>)作为催化剂和萃取剂,考察了进料位置、回流比、溶剂比等参

数对乙酸甲酯和正丁醇酯交换反应萃取精馏塔的影响。近年来,沈兰兰等<sup>[9]</sup>以强酸性离子交换树脂 Amberlyst15 为催化剂,对乙酸甲酯和正丁醇酯交换反应在间歇反应器中的非均相反应动力学进行研究,并确定了正逆反应的活化能和乙酸甲酯的吸附常数;随后,他们对此酯交换反应进行了精馏塔的实验和模拟<sup>[10]</sup>。但是,强酸性离子交换树脂 Amberlyst15 作为催化剂存在选择性不够高、催化剂的更换和回收困难等问题。针对上述问题,本文利用离子液体绿色溶剂 1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐作为萃取剂萃取分离乙酸甲酯和甲醇共沸体系,对乙酸正丙酯反应精馏塔的整体流程进行了改进,并在萃取精馏塔的塔底增加一个闪蒸罐用于分离甲醇和离子液体,塔底得到的离子液体回流至萃取精馏塔中继续使用。最后以衡量化工生产经济效益的年度最小总花费(TAC)为目标函数,采用 AspenPlus 软件对乙酸甲酯和正丙醇酯交换反应精馏流程中的操作条件和塔件参数进行了优化计算。

## 1 酯交换反应动力学及汽液相平衡

乙酸甲酯和正丙醇在催化剂的作用下发生酯交换反应生成乙酸正丙酯和甲醇,反应方程式为



其反应速率如式(1)所示<sup>[10]</sup>

$$r = k_+ \alpha_{\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2} \alpha_{\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}} - k_- \alpha_{\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2} \alpha_{\text{CH}_3\text{OH}} \quad (1)$$

其中,  $k_+$ 、 $k_-$  分别为正逆反应的反应速率常数,速率常数  $k$  与温度的关系由 Arrhenius 方程描述

收稿日期: 2017-03-31

基金项目: 国家自然科学基金(21676006)

第一作者: 女, 1990 年生, 硕士生

\* 通讯联系人

E-mail: pengxuan@mail.buct.edu.cn

$$k_+ = k_+^0 e^{-E_A^+/RT} \tag{2}$$
$$k_- = k_-^0 e^{-E_A^-/RT} \tag{3}$$

式中,正逆反应的指前因子  $k_+^0$ 、 $k_-^0$  分别为  $(461.66 \pm 9.23) \text{ kmol}/(\text{s} \cdot \text{kg})$ ,  $(74.97 \pm 1.5) \text{ kmol}/(\text{s} \cdot \text{kg})$ , 活化能  $E_A^+$ 、 $E_A^-$  分别为  $(49.05 \pm 0.93) \text{ kJ/mol}$  和  $(42.66 \pm 0.81) \text{ kJ/mol}$ 。根据文献报道,离子液体 1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐[EMIM][Ac]作为萃取剂时,乙酸甲酯与甲醇之间的分离效率最高<sup>[11-12]</sup>,故在本文选用该离子液体。各组分相平衡采用非随机(局部)双液体(NRTL)活度系数模型计算,乙酸甲酯-甲醇-[EMIM][Ac]三元物系的二元交互作用参数由文献[13]得到,具体如表 1 所示。

表 1 离子液体与共沸物体系的二元交互参数

Table 1 Binary interaction parameters between the ionic liquid and MeAc-MeOH components

组分 <i>i</i>	组分 <i>j</i>	$B_{ij}/\text{K}$	$B_{ji}/\text{K}$	$\alpha_{ij}$
MeOH	[EMIM][Ac]	812.261	138.323	0.100
MeAc	[EMIM][Ac]	-257.142	-78.436	0.390
MeAc	MeOH	146.111	223.376	0.296

2 结果与讨论

2.1 乙酸甲酯与正丙醇转酯反应的整体流程

传统上,正丙醇(PrOH)与乙酸甲酯(MeAc)转酯反应精馏工艺由 Amberlyst 15 固体催化剂催化的反应精馏塔和常规精馏塔组成<sup>[10]</sup>。在该工艺中,饱和状态下的乙酸甲酯与正丙醇均以 50 kmol/h 的流率分开进入常压操作的反应精馏塔,反应后生成的乙酸正丙酯由塔底馏出,未反应完全的乙酸甲酯与生成的甲醇从塔顶馏出后,进入常压精馏塔。由于乙酸甲酯和甲醇形成共沸物,导致分离困难。为此,本文引入离子液体至常规精馏塔中,作为萃取剂进行物料分离。如图 1 所示,新工艺中的离子液体从常规精馏塔 C2 的第 2 块板进料,塔顶馏出的乙酸甲酯作为反应物回流至反应精馏塔 C1,塔底采出甲醇和离子液体的混合物。此外,由于离子液体的沸点较高,故在新工艺中加入闪蒸罐,使得 C2 塔底的流股继续绝热闪蒸,闪蒸罐底部采出的高纯度离子液体返回精馏塔 C2 循环使用。反应精馏塔和常规精馏塔都采用从上到下的计数方式,即冷凝器为第 1 块塔板,再沸器为最后一块塔板。

反应精馏塔中,指定正丙醇进料位置以上的部

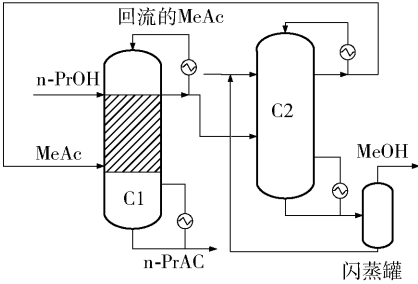


图 1 正丙醇与乙酸甲酯转酯反应流程图

Fig. 1 Flow diagram for the transesterification of methyl acetate with n-propanol

分为精馏段,乙酸甲酯进料位置以下部分为提馏段,中间部分为反应段。

2.2 乙酸甲酯与正丙醇转酯反应的模拟过程分析

2.2.1 TAC 方法

TAC 方法的精馏塔设计就是寻找最优的操作条件,使得总花费最小,以达到节约能源的目的<sup>[14]</sup>。通常将 TAC 作为目标函数,在产品纯度达到要求的基础上,探索反应精馏过程中的精馏塔塔板数、进料位置、回流比等参数,使得能源消耗和设备投资的费用最少。TAC 的计算公式如下<sup>[13-14]</sup>

$$C_T = C_0 + \frac{C_1}{\beta}$$

其中,  $C_T$  为 TAC;  $C_0$  为操作费用,主要为再沸器产生的能源消耗;  $C_1$  为设备费用,主要体现在精馏塔板和换热器的投资上;  $\beta$  是投资回收期,取 3 年。

2.2.2 反应精馏塔进料位置

原料乙酸甲酯和正丙醇的进料位置对于精馏段和提馏段的塔板数有很大的影响。图 2~4 给出了塔内各分离区间的塔板数对反应转化率和 TAC 的影响。在模拟中,分别选用 34 和 9 作为反应段和提馏段塔板数的初值。由图 2 可知,随着精馏段塔板数的增加,乙酸甲酯转化率逐渐增大,而 TAC 随着精馏段塔板数增加而减小,在第 8 块板时达到最小值,同时也满足了乙酸正丙酯产品纯度 99.5% 以上的要求。这是因为随着精馏段塔板数增加,再沸器热值减小,使得 TAC 减小。第 8 块板后,再沸器热值不再发生明显变化,而塔板数的增加会导致操作成本的上升。将精馏段和提馏段塔板数分别指定为 8 和 9,进一步改变反应段塔板数,结果见图 3。可以看出,反应段塔板数为 22 时, TAC 达到最小值。依此类推,分别固定精馏段和反应段塔板数 8 和 22,提馏段塔板数为 7 时, TAC 最小(图 4)。

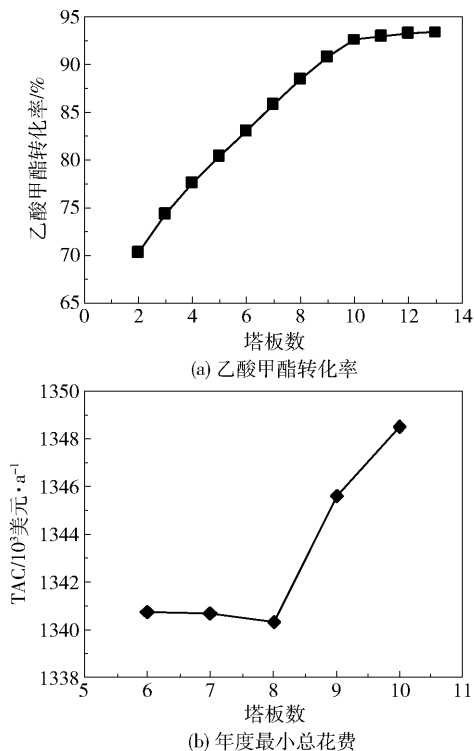


图2 精馏段塔板数对乙酸甲酯转化率和 TAC 的影响

Fig. 2 Effect of rectifying plate number on MeAc conversion and TAC

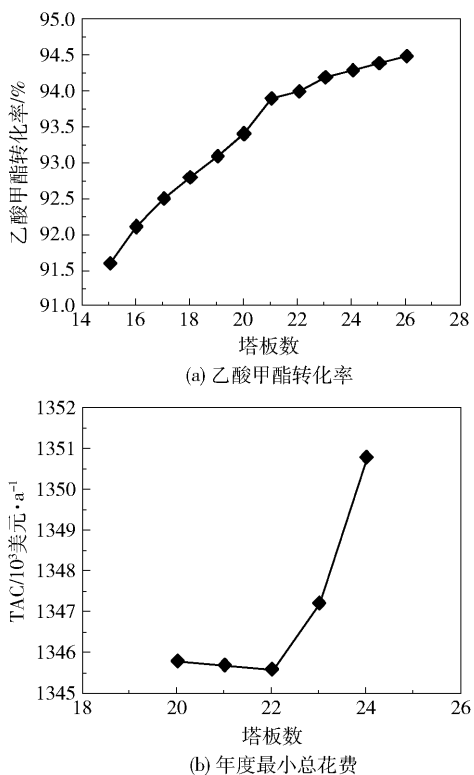


图3 反应段塔板数对乙酸甲酯转化率和 TAC 的影响

Fig. 3 Effect of reactive plate number on MeAc conversion and TAC

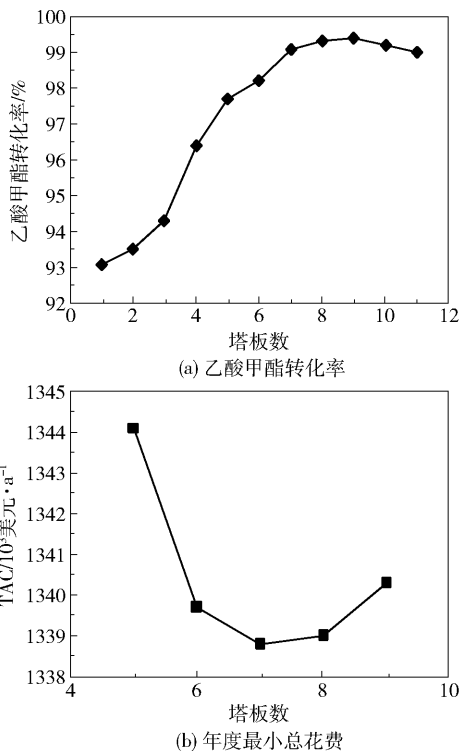


图4 提馏段塔板数对乙酸甲酯转化率和 TAC 的影响

Fig. 4 Effect of stripping plate number on MeAc conversion and TAC

### 2.2.3 萃取精馏塔理论塔板数

基于 2.2.2 节确定的反应精馏塔板数,对后续分离的常规精馏塔进一步优化了 TAC。指定第 6 块板为乙酸甲酯和甲醇的初始进料位置,图 5(a)和图 5(b)分别给出了塔板数对塔顶的乙酸甲酯摩尔分率和再沸器热负荷的影响。从图 5(a)和图 5(b)可看出,随着塔板数的增加,乙酸甲酯纯度不断提高,在第 17 块塔板后稳定在 0.99 左右,已达到分离要求;而再沸器的热负荷在第 19 块板之前急剧下降,之后不再发生变化。综合两者影响的 TAC 变化如图 5(c)所示,可知 TAC 在塔板数为 19 时最小。因此,使用  $[\text{EMIM}][\text{Ac}]$  离子液体分离乙酸甲酯和甲醇时,萃取精馏塔的塔板数为 19 时可获得最优的投资效果。

### 2.2.4 萃取精馏塔的进料位置

固定萃取精馏塔板数为 19,考查了乙酸甲酯和甲醇的进料位置对塔顶馏出的乙酸甲酯纯度和塔釜再沸器热负荷的影响。如图 6 所示,随着进料位置由塔顶向下移动,乙酸甲酯摩尔分率逐渐升高,至第 11 块理论板时基本不再变化。但是再沸器热负荷随着塔板数增加一直上升。图 7 给出了 TAC 随着进料位置移动的变化。图中 TAC 出现极小值,可确定最佳进料位置为第 11 块理论板。

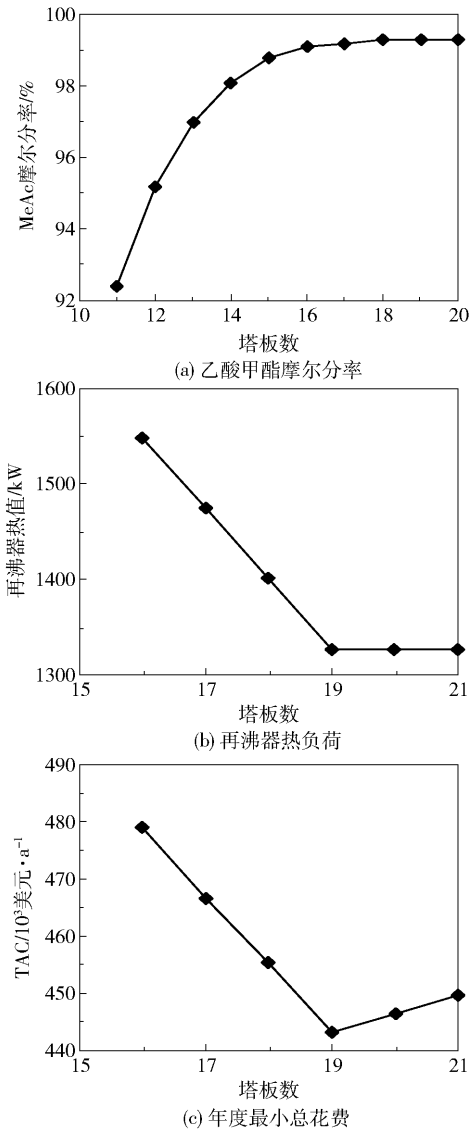


图 5 萃取精馏塔塔板数对乙酸甲酯摩尔分率、再沸器热负荷及 TAC 的影响

Fig. 5 Effect of plate number of the extractive distillation column on the mole fraction of MeAc, reboiler duty and TAC

2.2.5 回流比

确定萃取精馏塔的理论塔板数和进料位置后，进一步考察了回流比对乙酸甲酯纯度和再沸器热负荷的影响。从图 8 可以看出，随着回流比的增加，乙酸甲酯纯度迅速上升。当回流比增加到 0.6 时，乙酸甲酯纯度开始下降。然而，再沸器的热负荷随着回流比单调增加。从产品纯度和能耗两个因素综合考虑，回流比选为 0.6 比较合适。

2.2.6 溶剂比

溶剂比是萃取剂进料物质的量流量与原料进料物质的量流量的比值。图 9 给出了溶剂比与塔顶乙

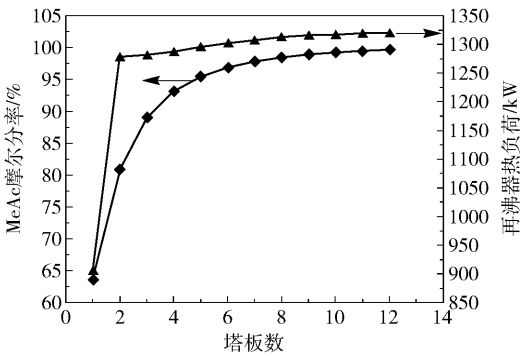


图 6 萃取精馏塔进料位置对乙酸甲酯的摩尔分率和再沸器热负荷的影响

Fig. 6 Effect of feed location of the extractive distillation column on the mole fraction of MeAc and reboiler duty

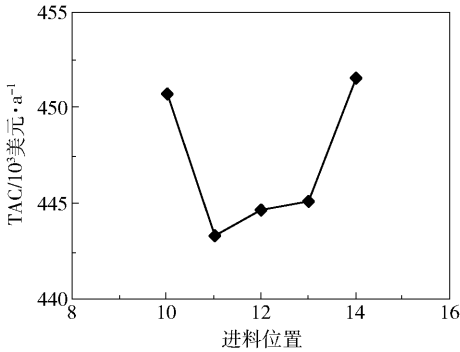


图 7 萃取精馏塔进料位置对 TAC 的影响

Fig. 7 Effect of the feed location of the extractive distillation column on TAC

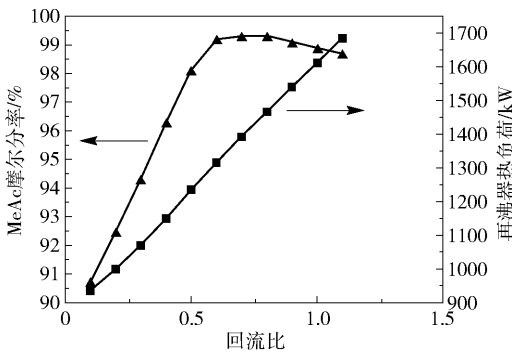


图 8 回流比对乙酸甲酯的摩尔分率和再沸器热负荷的影响

Fig. 8 Effect of reflux ratio on the mole fraction of MeAc and reboiler duty

酸甲酯的摩尔分率和再沸器热负荷的关系。可以看出，随着溶剂比从 0.22 增加到 0.28，乙酸甲酯的摩尔分率也在增大；溶剂比从 0.28 继续增加，乙酸甲酯摩尔分率的变化很小，再沸器热负荷却不断增大。因此以 TAC 为目标函数，当溶剂比为 0.28 时，取得



最优的经济效益。

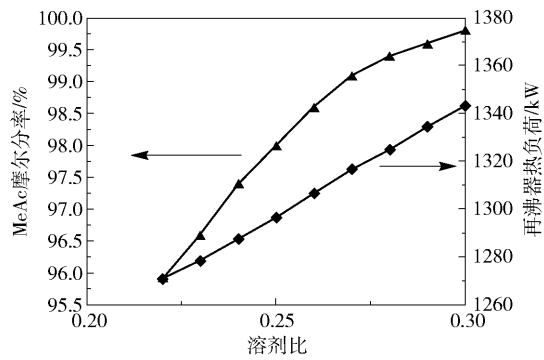


图9 溶剂比对乙酸甲酯摩尔分率和再沸器热负荷的影响

Fig.9 Effect of solvent ratio on the mole fraction of MeAc and reboiler duty

本文将优化后的新工艺与原文献的工艺<sup>[10]</sup>进行了比较。如表2所示,由于离子液体萃取剂的加入,原常规精馏塔中的回流比从1.28降低至本文中萃取精馏塔的0.6,塔板数也从27减少到19。值得一提的是,离子液体的加入使得萃取精馏塔的塔顶能够馏出纯度极高的乙酸甲酯,该物质可以回流至反应精馏塔内继续反应,而原工艺中常规精馏塔所得的分离产物为乙酸甲酯和甲醇的共沸物。这种工艺差别导致新工艺中的反应精馏塔塔板数从原工艺的83下降到37,减少了一半以上的塔板投资。通过对新工艺的各参数多次优化后,年度最小总花费TAC从原工艺中的 $2.820 \times 10^6$ 美元/年,下降到 $1.941 \times 10^6$ 美元/年。

表2 文献[10]工艺与本文新工艺的流程参数对比

Table 2 Comparison of the parameters of the new process with those in the literature [10]

精馏塔	塔板数	精馏段塔板数	反应段塔板数	提馏段塔板数	PrOH 进料位置	MeAc 进料位置	回流比	萃取精馏塔进料位置
C1 <sup>a)</sup>	83	40	34	9	40	74	2.2	
C2 <sup>a)</sup>	27	14		13			1.28	14
C1 <sup>b)</sup>	37	8	22	7	30	8	2.1	
C2 <sup>b)</sup>	19	11		8			0.6	11

C1 和 C2 分别为反应精馏塔和常规精馏塔;a,b 分别代表原工艺和本文新工艺。

3 结论

(1)对乙酸正丙酯反应精馏塔的整体流程进行了两方面的改进:首先,选用离子液体[EMIM][Ac]作为萃取剂,萃取分离反应生成的甲醇和精馏塔内未反应完全的乙酸甲酯的混合物,离子液体萃取剂的加入改变了两者的挥发度,使得进入反应精馏塔内的回流物为纯度极高的乙酸甲酯;其次,在萃取精馏塔的塔底增加一个闪蒸罐用于分离甲醇和离子液体,塔底得到的离子液体回流至萃取精馏塔中继续使用。

(2)新工艺中的年度最小总花费TAC从原工艺中的 $2.820 \times 10^6$ 美元/年,下降到 $1.941 \times 10^6$ 美元/年。总的TAC降低了31.17%,说明优化后的新工艺具有显著的经济效益。

参考文献:

[1] 任建林. 磺化硅胶催化合成乙酸正丙酯的研究[J]. 广州化工, 2014, 42(19): 34-36.  
Ren J L. Preparation of normal propyl acetate with silica sulfuric acid as catalyst[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2014, 42(19): 34-36. (in Chinese)

[2] 周广帅, 向丹波, 诸林, 等. 固体酸催化剂反应精馏法合成乙酸正丙酯的研究[J]. 应用化工, 2008, 37(8): 896-898.  
Zhou G S, Xiang D B, Zhu L, et al. Study on synthesis of N-propyl acetate by reactive distillation method with solid acid as catalyst[J]. Applied Chemical Industry, 2008, 37(8): 896-898. (in Chinese)  
[3] Westerholt A, Liebert V, Gmehling J. Influence of ionic liquids on the separation factor of three standard separation problems[J]. Fluid Phase Equilibria, 2009, 280(1): 56-60.  
[4] Pereiro A B, Araújo J M M, Esperança J M S S, et al. Ionic liquids in separations of azeotropic systems —a review[J]. Journal of Chemical Thermodynamics, 2012, 46: 2-28.  
[5] Wolfgang A, Matthias S, Carsten J, et al. Ionic liquids as selective additives for separation of close-boiling or azeotropic mixtures; EP 1372807A0 [P]. 2002-09-26.  
[6] 揭会民, 崔现宝, 彭艳枚, 等. 离子液体反应萃取精馏合成乙酸乙酯[J]. 化工学报, 2016, 67(2): 606-613.  
Jie H M, Cui X B, Peng Y M, et al. Synthesis of ethyl acetate via reactive and extractive distillation column using ionic liquids as catalyst and entrainer[J]. CIESC

- Journal, 2016, 67(2): 606–613. (in Chinese)
- [7] 彭艳枚, 崔现宝, 张纭, 等. 甲醇-乙酸甲酯-1-丁基-3-甲基咪唑双三氟甲磺酰亚胺盐的等压汽液平衡[J]. 化学工业与工程, 2013, 30(6): 27–31.
- Peng Y M, Cui X B, Zhang Y, et al. Isobaric vapor-liquid equilibrium for methanol-methyl acetate 1-butyl-3-methylimidazolium bis[(trifluoromethyl) sulfonyl] imide at 101.3 kPa[J]. Chemical Industry and Engineering, 2013, 30(6): 27–31. (in Chinese)
- [8] Cai J L, Cui X B, Yang Z C. Simulation for transesterification of methyl acetate and *n*-butanol in a reactive and extractive distillation column using ionic liquids as entrainer and catalyst[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2011, 19(5): 754–762.
- [9] 沈兰兰, 王磊, 万辉, 等. 醋酸甲酯与正丙醇酯交换反应的非均相反应动力学[J]. 南京工业大学学报(自然科学版), 2014, 36(3): 72–76.
- Shen L L, Wang L, Wan H, et al. Reaction kinetics of heterogeneous transesterification of methyl acetate with *n*-propanol[J]. Journal of Nanjing Technology University: Natural Science, 2014, 36(3): 72–76. (in Chinese)
- [10] Shen L L, Wang L, Wan H, et al. Transesterification of methyl acetate with *n*-propanol: reaction kinetics and simulation in reactive distillation process[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(10): 3827–3833.
- [11] Cai J L, Cui X B, Zhang Y, et al. Vapor-liquid equilibrium and liquid-liquid equilibrium of methyl acetate + methanol + 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate [J]. Journal of Chemical Engineering Data, 2011, 56(2): 282–287.
- [12] 田征, 崔现宝, 彭艳枚, 等. 离子液体萃取精馏分离乙酸甲酯-甲醇共沸物[J]. 石油化工, 2013, 42(5): 537–541.
- Tian Z, Cui X B, Peng Y M, et al. Extractive distillation of methyl acetate-methanol azeotrope with ionic liquid [J]. Petrochemical Technology, 2013, 42(5): 537–541. (in Chinese)
- [13] Chiang S F, Kuo C L, Yu C C, et al. Design alternatives for the amyl acetate process: coupled reactor/column and reactive distillation[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2002, 41(13): 3233–3246.
- [14] Elliott T R, Luyben W L. Quantitative assessment of controllability during the design of a ternary system with two recycle streams[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1996, 35(10): 3470–3479.

## Design of a distillation process for the transesterification of methyl acetate with *n*-propanol using 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate ([EMIM][Ac]) ionic liquid as an entrainer

FENG JiaShuang PENG Xuan\*

(College of Information Science and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** Using the total annual cost analysis method, we have performed a computational optimization for the reactive distillation of *n*-propyl acetate produced by the transesterification of propyl alcohol and methyl acetate. An ionic liquid, 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate ([EMIM][Ac]), was adopted as the solvent to separate methyl acetate and methanol, instead of using the conventional distillation separation process without a solvent. We investigated the effects on the energy consumption and operating cost of the new process of varying the stage numbers of the stripping section, reaction section and rectifying section, the feed position of the extractive column, the reflux ratio and the amount of solvent. Compared to the old process without a solvent, the new process using the ionic liquid gives a saving of more than 30% in both reboiler energy consumption and operating cost.

**Key words:** ionic liquid; *n*-propyl acetate; extractive distillation; energy saving

(责任编辑: 吴万玲)